

===== WPI =====

TI - Recovery of humulus essential oils - from exhaust gases from wheat juice boiling in beer prodn.

AB - J60115699 In the recovery of Humulus essential oils from exhaust gases of the boiling process of wheat juice in beer prodn., the gases are cooled to 30-70 deg.C., contacted with aq. sodium hypochlorite, copper sulphate, or 2,4-dinitrophenylhydrazine; kept at 5-40 deg.C.; and then contacted with a solid adsorbent (e.g., activated carbon, a synthetic (styrene-divinylbenzene polymer) porous adsorbent, etc.); and the solid adsorbent is treated with a solvent (e.g. CH₂Cl₂) to recover the essential oils.

- USE/ADVANTAGE - Highly selectively recovers the essential oils (based on terpenes) of Humulus used in the manufacture of beer and also can almost completely remove odorous components in the exhaust gases.

PN - JP60115699 A 19850622 DW198531 006pp

- JP5073800B B 19931015 DW199344 C11B9/02 007pp

PR - JP19830223590 19831128

PA - (KIRI) KIRIN BREWERY KK

MC - A04-B10 A04-C04 A12-W11D D05-B D05-D D10-A01

DC - A91 D16 D23

IC - C11B9/02 ;C12C9/02 ;C12F3/06

AN - 1985-187248 [25]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-115699

⑬ Int.Cl.⁴
C 11 B 9/02

識別記号 庁内整理番号
6556-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ホップ精油の回収法

⑯ 特 願 昭58-223590

⑰ 出 願 昭58(1983)11月28日

⑱ 発 明 者 小 若 雅 弘 高崎市宮原町3番地 麒麟麦酒株式会社麦酒科学研究所内
⑱ 発 明 者 中 山 勝 明 東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号 麒麟麦酒株式会社内
⑲ 出 願 人 麒麟麦酒株式会社 東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 猪 股 清 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 ホップ精油の回収法

2. 特許請求の範囲

1. ビール製造の際の麦汁煮沸工程からの排気に含まれるホップ精油を該排気から分離する方法において、該排気を下記の工程の結合からなる処理に付してホップ精油を選択的に回収することを特徴とする、ホップ精油の回収法。

A. 該排気を30～70℃の範囲の温度に冷却する工程、

B. 冷却後の排気を5～40℃の水性液と接触させることにより洗浄する工程、

C. 洗浄後の排気を固体吸着剤と接触させて、排気中に含まれているホップ精油を該吸着剤に吸着させる工程、

D. ホップ精油を吸着した吸着剤をホップ精油に対する溶媒で処理して、ホップ精油を溶離させて回収する工程。

2. 工程Bで使用する水性液が、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、硫酸銅水溶液、または2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの酸性水溶液である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

発 明 の 背 景

本発明は、ホップ精油の回収法に関し、さらに詳しくはビール製造における麦汁煮沸釜排気中のホップ精油を選択的に分離・回収する方法に関する。

ホップ精油は、ホップを水蒸気蒸留する時に留出するフムレン、セリネン、カジネン、ミルセン等のテルペン系炭化水素を主成分とする帯黄色の油状物質であつて、香料素材として有用であるばかりでなく、含まれるテルペン系炭化水素には種々の生理活性があるので医薬品原料としてもその用途が期待されるものである。

ビール製造工程の中には、麦芽を主原料として調製される麦汁にホップを加えてこれを煮沸する

所謂麦汁煮沸工程がある。この麦汁煮沸工程の主な目的は、ホップ中の不溶性苦味質を麦汁中に溶出させると同時に麦汁中の熱凝固性蛋白質を析出させること等にあるが、このとき麦汁煮沸釜からは水蒸気とともにホップ精油や麦汁中の揮散性成分等が排出される。この麦汁煮沸釜排気中に含まれるホップ精油をはじめとするこれらの物質には独特な匂いがあるため、従来は臭気対策としてその処理法が検討され、既にこの麦汁煮沸釜排気を冷却してから活性炭で処理して前記の臭気成分を一括除去する方法が提案されている（浜野治：産薬と環境、84（1982））。

麦汁煮沸工程において、ホップ中のホップ精油はその大部分が水蒸気やその他の揮散性成分とともに麦汁煮沸釜排気として排出されるが、麦汁煮沸釜排気よりホップ精油を選択的に回収しようとの試みは、これまでのところ報告されていない。

発 明 の 概 要

要 旨

本発明は、麦汁煮沸釜排気中の臭気成分を除去

回収する工程。

効 果

本発明方法によれば、冷却工程と吸着工程から基本的になる従来法に薬液による湿式洗浄工程とホップ精油の溶離・回収工程を付加するだけの簡単な工程により、麦汁煮沸釜排気中の臭気成分をほぼ完全に除去するとともに、有用成分であるホップ精油を選択的に回収することができる。また本発明方法によつて取得されるホップ精油は、ホップの水蒸気蒸留によつて取得されるホップ精油と同等の品質（官能的香味特性、ガスクロマトグラムのパターン）を有する。なお、本発明のA工程（冷却工程）で使用した冷却水を有効利用すれば排熱の回収・利用ができることは当然である。

発明の具体的説明

本発明の方法は、(1)麦汁煮沸釜排気の冷却工程、(2)薬液による湿式洗浄工程、(3)吸着工程、(4)溶離・回収工程の4つの工程から基本的になるものである。

ビール製造工程において、麦汁は麦汁煮沸釜で

するとともに、その中からホップ精油のみを選択的に回収することを目的になされたものであり、特定の単位工程の合目的な結合からなる処理を行なうことによつてこの目的を達成しようとするものである。

すなわち、本発明によるホップ精油の回収法は、ビール製造の際の麦汁煮沸工程からの排気に含まれるホップ精油を該排気から分離する方法において、該排気を下記の工程の結合からなる処理に付してホップ精油を選択的に回収すること、を特徴とするものである。

- A. 該排気を30～70℃の範囲の温度に冷却する工程、
- B. 冷却後の排気を5～40℃の水性液と接触させることにより洗浄する工程、
- C. 洗浄後の排気を固体吸着剤と接触させて、排気中に含まれているホップ精油を該吸着剤に吸着させる工程、
- D. ホップ精油を吸着した吸着剤をホップ精油に対する溶媒で処理して、ホップ精油を溶離させて

ホップとともに約1～2時間程度煮沸される。このとき発生する麦汁煮沸釜排気（約90～100℃）には水蒸気とともに、フムレン、セリネン、ガジネン、ミルセン等のテルペン類を主体とするホップ精油と麦汁に由来する脂肪酸、フェノール、アルコール、アルデヒド、エステル、フラン、炭化水素、ケトン、ラクトン、ピラジン、ピロール、硫化物、グリセリド等の臭気物質とが含まれている。ここで「ホップ精油」とは、ホップを水蒸気蒸留すると留出する帯黄色の油状物質で上記のテルペン類を含むものであつて、ホップ中に通常0.1～2.0%程度含まれるものである。

麦汁煮沸釜排気の冷却工程

麦汁煮沸釜排気（約90～100℃）を凝縮器に導き、排気温度が約30～70℃となるように冷却する。この工程において排気中の水蒸気の大部分が凝縮水として捕集され、高沸点成分としてグリセリド、脂肪酸等が親水性の高い成分としてフェノール等が、また不快な臭気物質としてピラジン、ピロール等が、凝縮または凝縮水に溶解して除去される。

薬液による湿式洗浄工程

約30～70℃に冷却した排気を、公知のガス洗浄装置に導き、適当な薬剤の水溶液からなる水性液（5～40℃。通常は常温）と接触させて十分に湿式洗浄する。この処理により、排気温度は約40℃以下に低下する。適当な薬剤としては、臭気除去剤として公知の酸・アルカリ（HCl、H₂SO₄、NaOH など）、酸化剤（過酸化水素、次亜塩素酸塩、過マンガン酸カリウムなど）、界面活性剤（プロピレングリコールなど）、金属塩（硫酸銅、酢酸塩など）、カルボニル反応試薬（2,4-ジニトロフェニルヒドラジンなど）等の0.01～5%程度の水溶液を用いることができるが、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、硫酸銅水溶液および2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの酸性水溶液が特に効果的である。この工程において、麦汁煮沸釜排気中のホップ精油以外の臭気物質がほぼ完全に除去される。なお、湿式洗浄装置としては、被処理排気が洗浄用水性液と接触しうるものである限り合目的な任意の形式のものを採用すること

製）が特に好適である。

溶離・回収工程

ホップ精油を吸着させた吸着剤を適当なホップ精油に対する溶媒と接触させて、ホップ精油を溶離し、この溶液を減圧濃縮すれば、ホップ精油が回収される。適当な溶媒としては、ホップ精油を吸着剤から効率的に溶離させるものであることが望ましく、具体的には、吸着剤として活性炭を用いた場合にはジクロロメタンや液化炭酸が、またアンバーライトXADやダイヤイオンHPを用いた場合にはジクロロメタン、液化炭酸、ヘキサン、エタノール等が、特に好適である。

実 験 例

実施例 1

約100℃の麦汁煮沸釜排気（120 m³/分）を、約20℃の冷却水を通した凝縮器（伝熱面積74.5m²）に導いて、排気温度を約60℃まで低下させた。この排気の一部（16.6 m³/分）をそれぞれ水（約20℃、循環水量：220 リットル/分）と0.1%次亜塩素酸ナトリウム水溶液（約20℃、循環水量：

が可能である。具体的には例えば、スプレー塔、充填塔等が使用できる。また薬液による湿式洗浄工程に先立ち、冷却工程からの排気（約30～70℃）を水（常温）で洗浄処理すれば、薬液による湿式洗浄工程の薬液の劣化を抑えるのに効果的である。本発明の工程Bでの「水性液と接触させる」ということは、このような水そのものによる処理（予備的なものに限らず本処理の場合を含む）をも包含するものである。

吸着工程

薬液による湿式洗浄処理を終えた排気（約40℃以下）を適当な吸着剤を詰めた吸着装置に導いて、ホップ精油を吸着させる。適当な吸着剤としては、(1)ホップ精油を効率的に吸着すること、(2)吸着したホップ精油が後の溶離・回収工程で溶媒により溶離されること、の2つの条件を満足するものであることが必要で、具体的には、活性炭、およびスチレン-ジビニルベンゼン系の合成多孔性吸着剤であるアンバーライトXAD（ロームアンドハース社製）やダイヤイオンHP（三菱化成工業社

130 リットル/分）を循環させた湿式洗浄装置（スプレー塔）中を順次約0.8 m/秒の風速で通過させた。30～35℃となつた排気の一部（21.7m³/時）を6 kgの活性炭を充填した活性炭塔に0.3 m/秒の風速で通過させた。5121 m³の排気を通過させた活性炭10 gをジクロロメタン200 mlでよく洗浄し、伊別した後、ジクロロメタンを留去して、ホップ精油98 g/kg（活性炭）を得た。

実施例 2

実施例1において0.1%次亜塩素酸ナトリウム溶液に替えて界面活性剤として500 ppmの「Tween 80」（アトラスパウダー社製）を用いて、ホップ精油85 g/kg（活性炭）を得た。

実施例 3

実施例1において0.1%次亜塩素酸ナトリウム溶液に替えて酸化剤として1000 ppm 過酸化水素水を用いて、ホップ精油72 g/kg（活性炭）を得た。

実施例 4

実施例1において0.1%次亜塩素酸ナトリウム

溶液に替えて金属塩として1%硫酸銅溶液を用い
ホップ精油 108 g/kg (活性炭) を得た。

実施例 5

実施例 1 において0.1%次亜塩素酸ナトリウム
溶液に替えて官能基反応試薬として2,4-ジニ
トロフェニルヒドラジン希硫酸溶液を用いて、ホ
ップ精油 105 g/kg (活性炭) を得た。

実施例 6

実施例 1 において活性炭に替えて合成吸着剤ア
ンバーライト XAD を用いて、ホップ精油 103 g/
kg (アンバーライト XAD) を得た。

実施例 7

実施例 6 においてジクロルメタンに替えて非極
性溶剤ヘキサンを用いて、ホップ精油 49 g/kg
(アンバーライト XAD) を得た。

実施例 8

実施例 1 においてジクロルメタンに替えて液化
炭酸を用いて、ホップ精油 95 g/kg (活性炭) を
得た。

比較例 1

約 100℃ の麦汁煮沸釜排気 (120 m³/分) を約
20℃ の冷却水を通した凝縮器 (伝熱面積 74.5 m²)
に導いて、排気温度を約 60℃ まで低下させた。こ
の排気をさらに約 20℃ の冷却水を通した別の凝縮
器 (伝熱面積 74.5 m²) に導いて、排気温度を約
35℃ まで低下させた。この排気の一部 (21.7 m³/
時) を、6 kg の活性炭を充填した活性炭塔に
0.3 m/秒の風速で通過させた。約 2000 m³ の排
気を通過させた活性炭 10 g をジクロルメタン 200
ml でよく洗浄し、分別した後、ジクロルメタン
を留去して、ホップ精油を含む臭気物質 163 g/kg
(活性炭) を得た。

試験例

上記の実施例並びに比較例に関して、脱臭処理
後の麦汁煮沸釜排気の臭気濃度並びに得られたホ
ップ精油の品質を評価した結果を第 1 表にまとめ
て示す。

(1) 臭気濃度の測定法

三点比較式臭袋法 (「昭和 52 年度官能試験調

査報告書」昭和 53 年 3 月環境庁大気保全局特殊
公害課)

(2) ホップ精油の品質評価法

官能検査とガスクロマトグラフィー分析 (カ
ラム: 3 mm × 2 m、充填剤: カーボワックス
20 M) を行ない、市販のホップ精油 (米國カル
セック社製) のそれと比較した。

第 1 表

| | 麦汁煮沸釜排気の臭気濃度 | | 回収したホップ精油の品質* | |
|-------|--------------|--------|---------------|--------------------|
| | 処理前 | 処理後 | 官能検査 | ガスクロマトグラ ムのパターン |
| 1 | 97,000 | 30 未満 | ○ | ○ (第 2 図) |
| 2 | " | 50 未満 | ○ | ○ |
| 3 | " | " | ○ | ○ |
| 4 | " | " | ○ | ○ |
| 5 | " | " | ○ | ○ |
| 6 | " | 100 未満 | ○ | ○ |
| 7 | " | 100 未満 | ○ | ○ |
| 8 | " | 30 未満 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | " | 100 未満 | × | × |

* 回収ホップ精油の品質の評価結果は、市販のホップ精油と似ている
場合は○、異なる場合は×で示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、市販のホップ精油のガスクロマトグラムを模写したものである。

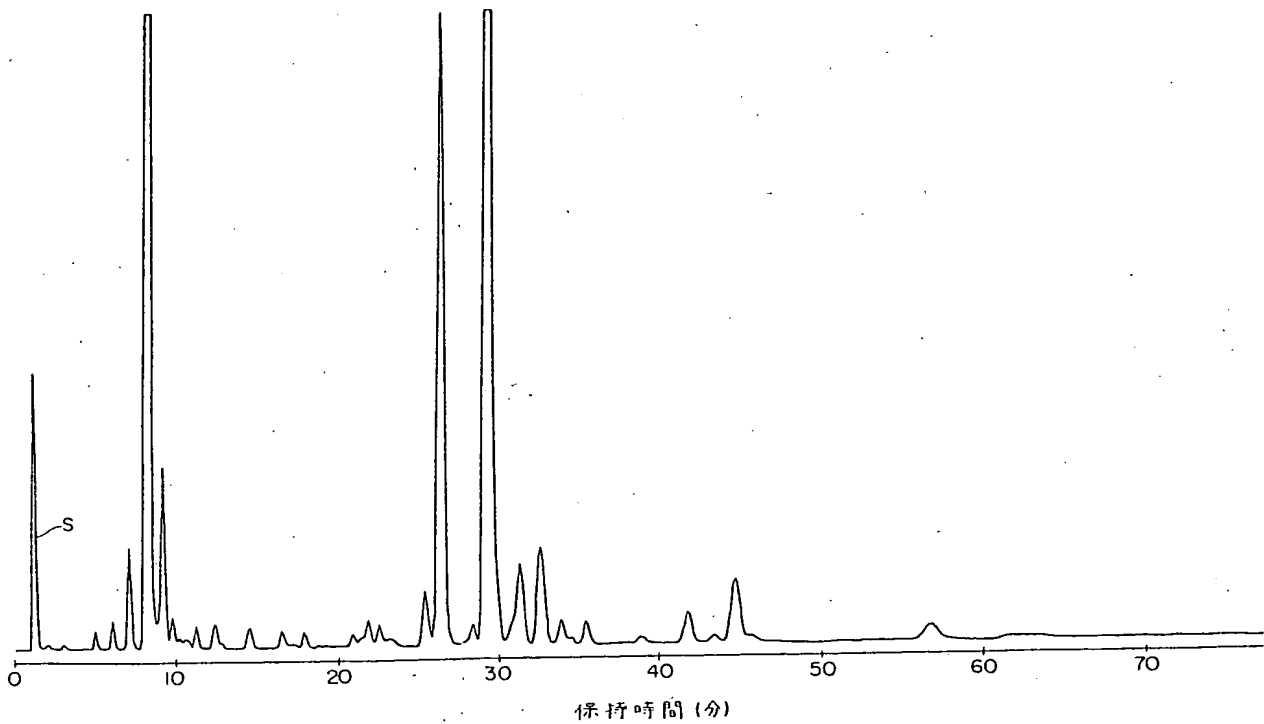
第2図は、実施例1で回収されたホップ精油のガスクロマトグラムを模写したものである。

第3図は、比較例1で回収されたホップ精油を含む臭気物質のガスクロマトグラムを模写したものである。

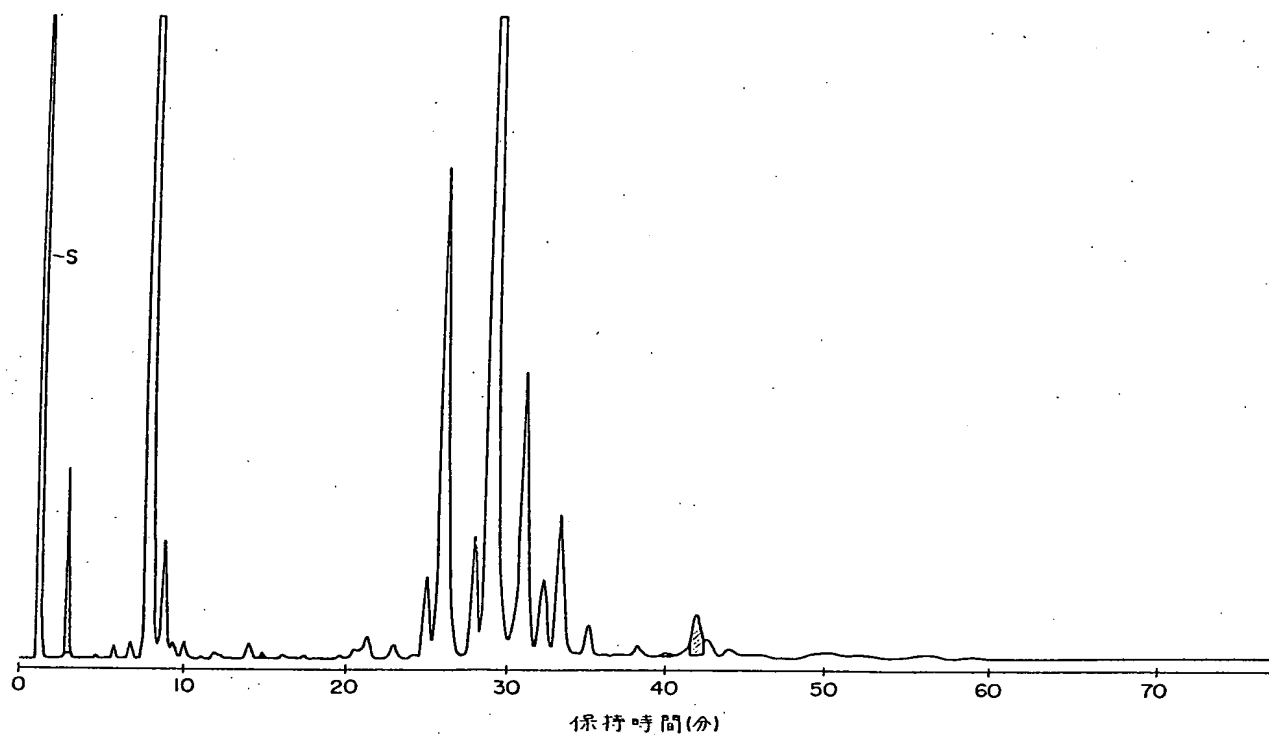
S…溶媒のピーク、
ハッチング入りの部分…第1図にない成分のピーク。

出願人代理人 猪 股 清

第 1 図



第 2 図



第 3 図

